

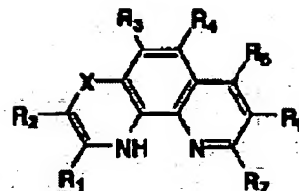
**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

**Patent number:** JP2001081453  
**Publication date:** 2001-03-27  
**Inventor:** UEDA NORIKO; KITA HIROSHI  
**Applicant:** KONICA CORP  
**Classification:**  
- **International:** C09K11/06; H05B33/14  
- **European:**  
**Application number:** JP19990265312 19990920  
**Priority number(s):**

**Also published as:** JP2001081453 (A)**Abstract of JP2001081453**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element material which emits light with high luminescence, and an organic electroluminescent element.

**SOLUTION:** In an organic electroluminescent element holding a light-emitting layer composed of a monolayered or multi-layered organic compound thin film between a positive electrode and a negative electrode which faces each other, at least one layer of the organic compound thin film comprises at least one salt of an anion of a compound represented by the formula [wherein X is -O-, -S- or -N(R8); and R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 are each a hydrogen atom or a substituent and adjacent substituents may be bonded to form a fused ring] and a metallic cation.



---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-81453  
(P2001-81453A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 C 0 6 5
// C 0 7 D 471/04	1 2 0	C 0 7 D 471/04	1 2 0 4 C 0 7 2
498/04		513/04	3 8 3
513/04	3 8 3	498/04	1 1 2 T
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 24 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-265312

(22) 出願日 平成11年9月20日 (1999.9.20)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 植田 則子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

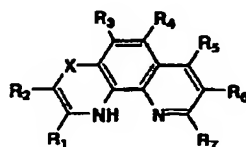
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層または複数層の有機化合物薄膜によりなる発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (I) で表される化合物のアニオンと金属カチオンの塩の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



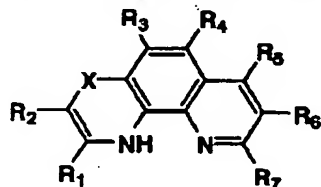
一般式(I)

【式中、Xは-O-、-S-または-N(R<sub>8</sub>)を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は水

素原子または置換基を表し、隣接する置換基は互いに結合して縮合環を形成してもよい】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層または複数層の有機化合物薄膜によりなる発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(I)で表



一般式(I)

【式中、Xは-O-、-S-または-N(R<sub>8</sub>)を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は水素原子または置換基を表し、隣接する置換基は互いに結合して縮合環を形成してもよい】

【請求項2】 有機金属錯体の金属カチオンの金属元素が、Al、Ga、In、Tl、Be、Mg、Sr、Ba、Ca、Zn、Cd、Hg、PdおよびCuのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス（以下有機ELとも略記する）素子に関し、更に詳しくは、発光輝度に優れた有機EL素子材料および有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが該発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。最近開発された、有機エレクトロルミネッセンス素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】これまで、様々な有機EL素子が報告されている。たとえば、Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913頁あるいは特開昭59-194393号に記載の正孔注入層と有機発光体層とを組み合わせたもの、特開昭63-295695号に記載の正孔注入層と電子注入輸送層とを組み合わせたもの、Jpn. Journal of Applied Physics, vol. 127, No. 2第269～271頁に記

される化合物のアニオンと金属カチオンの塩の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

載の正孔移動層と発光層と電子移動層とを組み合わせたものがそれぞれ開示されている。しかしながら、より高輝度の素子が求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。また、発光寿命が短い問題点が指摘されている。こうした経時での輝度劣化の要因は完全には解明されていないが発光中のエレクトロルミネッセンス素子は自ら発する光と高熱に曝されており薄膜を構成する有機化合物自体の分解、薄膜中での有機化合物の結晶化等、有機EL素子材料である有機化合物に由来する要因も指摘されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0005】

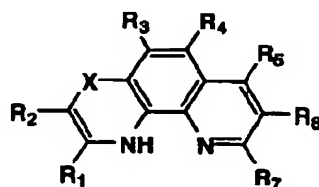
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0006】(1) 互いに対向する陽極と陰極間に、単層または複数層の有機化合物薄膜によりなる発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式

(I) で表される化合物のアニオンと金属カチオンの塩の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0007】

【化2】



一般式(I)

【0008】【式中、Xは-O-、-S-または-N(R<sub>8</sub>)を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>お

よび $R_8$ は水素原子または置換基を表し、隣接する置換基は互いに結合して縮合環を形成してもよい]

(2) 有機金属錯体の金属カチオンの金属元素が、Al、Ga、In、Tl、Be、Mg、Sr、Ba、Ca、Zn、Cd、Hg、PdおよびCuのいずれかであることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0009】以下に本発明を更に詳しく説明する。まず、本発明の一般式(I)で表される化合物について説明する。前記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子または置換基を表すが、置換基としては、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、 $t$ -ブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、 $p$ -トリル基、 $p$ -クロロフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、シアノ基、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、 $n$ -ブチルチオ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基等)、スルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、ウレイド基(例えば3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基等)、スルファモイルアミノ基(ジメチルスルファモイルアミノ基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばエチ

ルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシル基(例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等)、アミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノキシド基(例えばピリジン-オキシド基)、イミド基(例えばフタルイミド基等)、ジスルフィド基(例えばベンゼンジスルフィド基、ベンゾチアゾリル-2-ジスルフィド基等)、カルボキシ基、スルホ基、複素環基(例えば、ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ヒリジル基、キノリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等)等が挙げられ、これらの基はさらに置換されていてもよい。

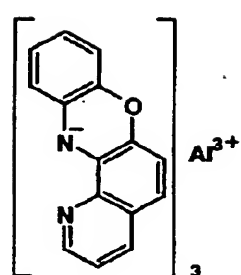
【0010】一般式(I)で表される化合物のアニオンと有機金属錯体を形成する金属イオンは2価または3価のものが好ましく、2価または3価の金属カチオンとしては、Al、Ga、Be、Znのカチオンが好ましい。さらに好ましくはAl、Be、Znのカチオンであり、特にAlのカチオンが好ましい。

【0011】本発明でいう有機化合物のアニオンとは、一般式(I)で表した解離性のプロトンをも有する化合物からそのプロトンを引き抜いたものを表す。

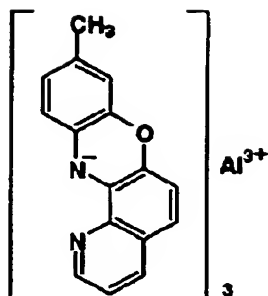
【0012】以下に、本発明における一般式(I)で表される化合物のアニオンと金属カチオンの塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0013】

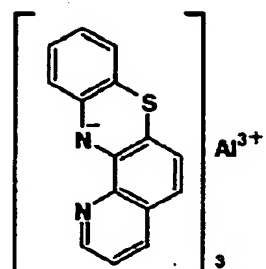
【化3】



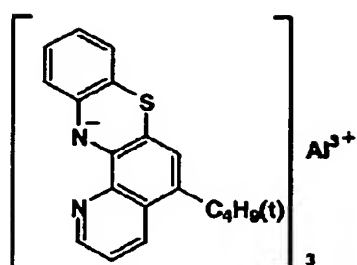
I-1



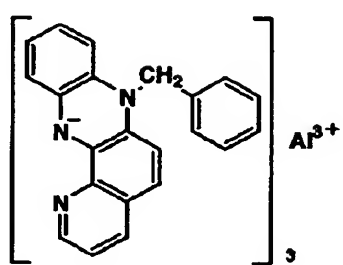
I-2



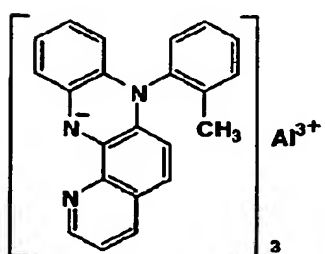
I-3



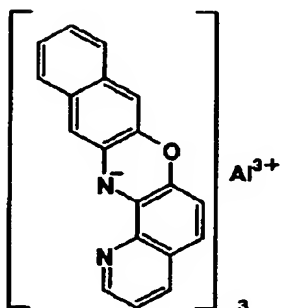
I-4



I-5



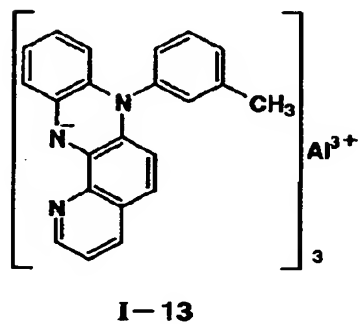
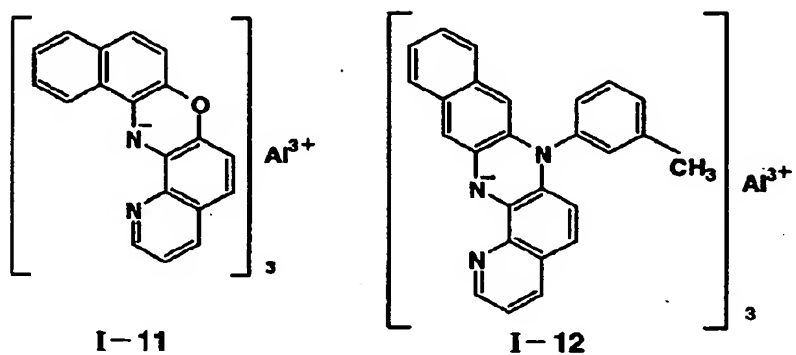
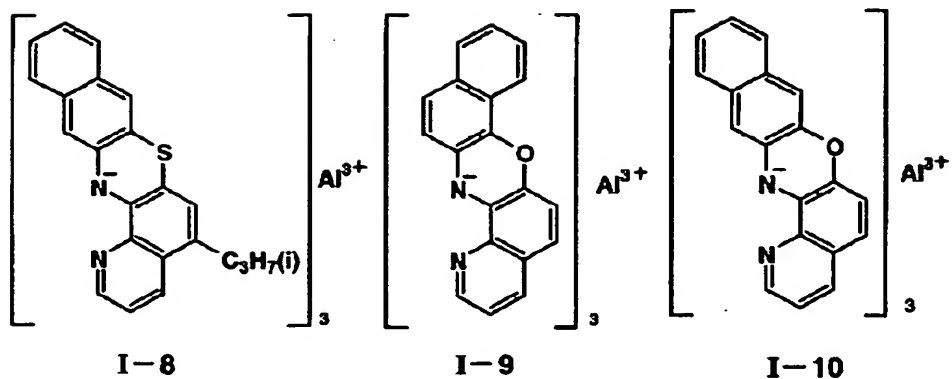
I-6



I-7

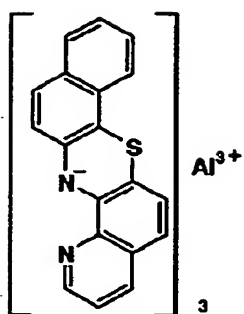
【0014】

【化4】

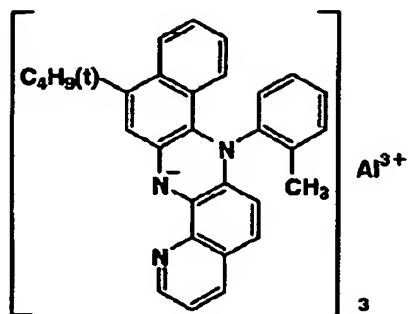


【0015】

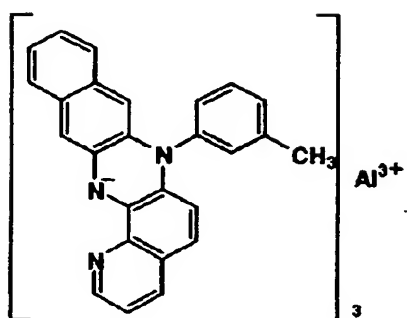
【化5】



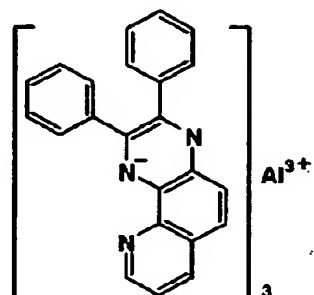
I-14



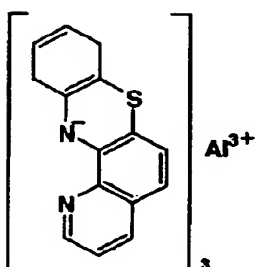
I-15



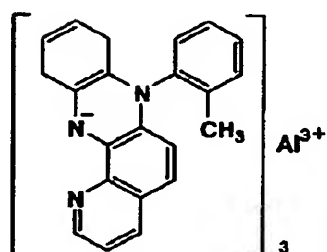
I-16



I-17



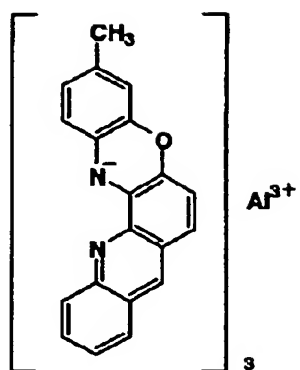
I-18



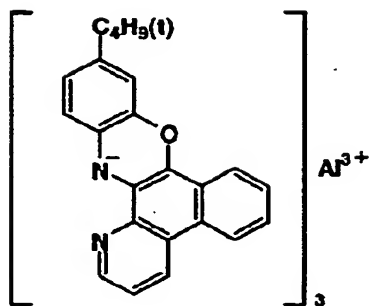
I-19

【0016】

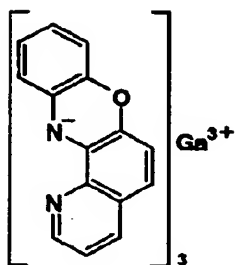
【化6】



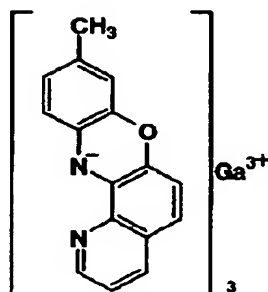
I-20



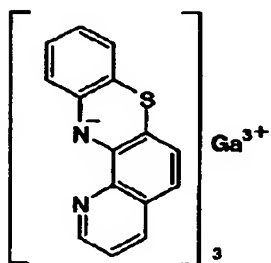
I-21



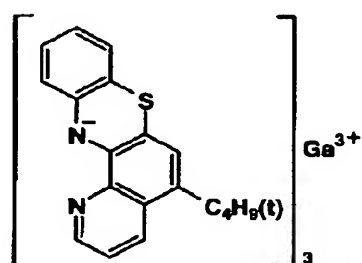
I-22



I-23

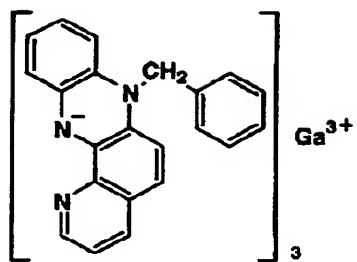


I-24

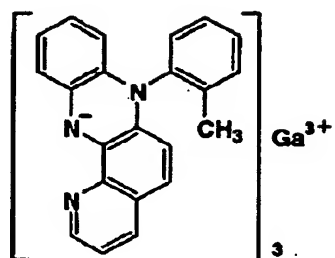


I-25

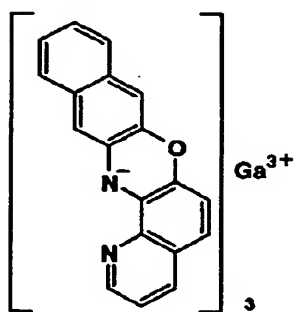




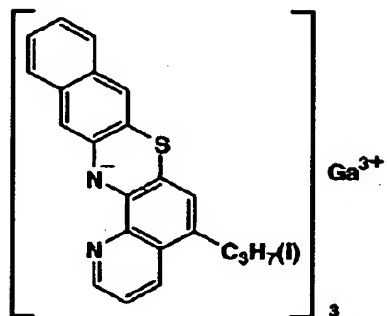
I-26



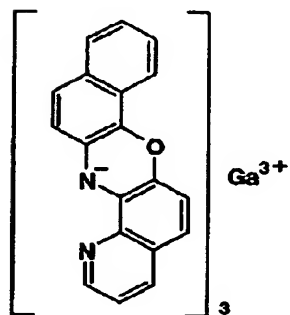
I-27



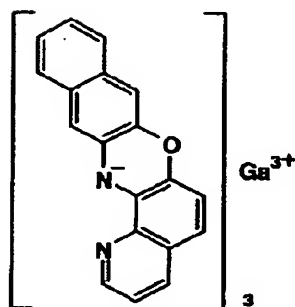
I-28



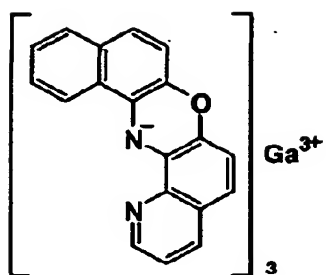
I-29



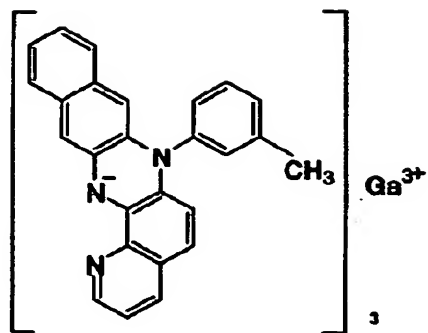
I-30



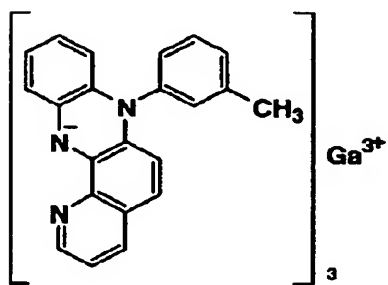
I-31



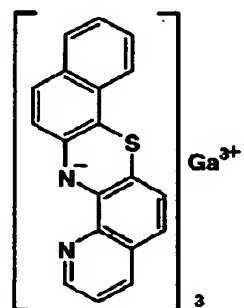
I-32



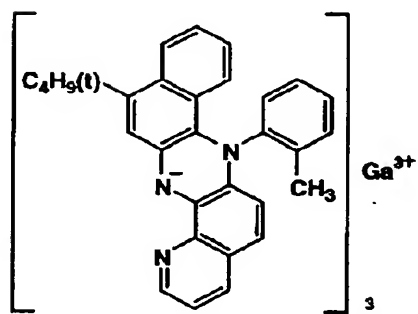
I-33



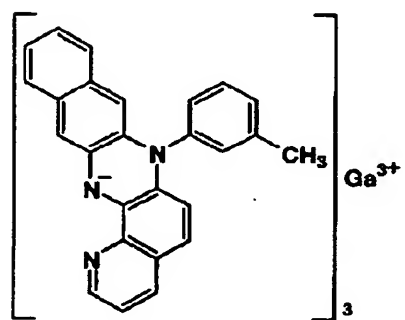
I-34



I-35



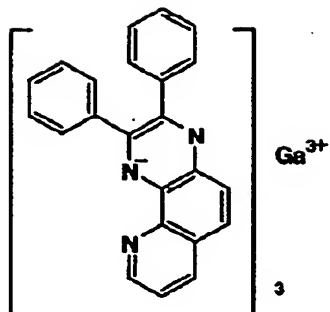
I-36



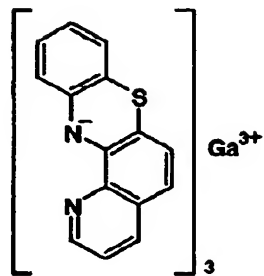
I-37

【0019】

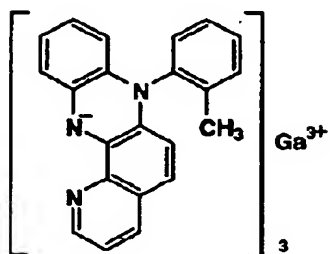
【化9】



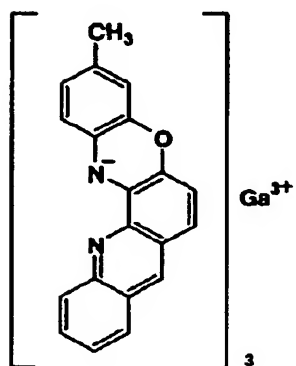
I-38



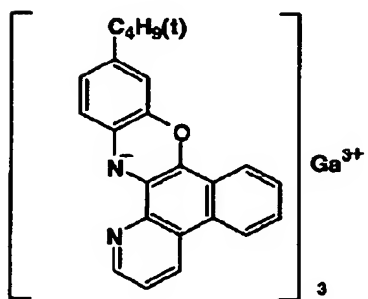
I-39



I-40



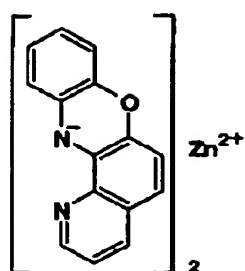
I-41



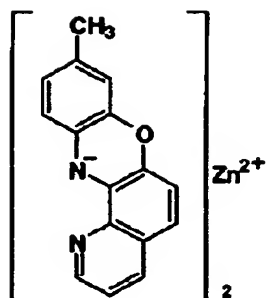
I-42

【0020】

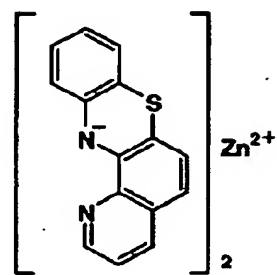
【化10】



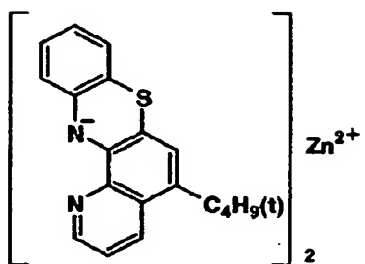
I-43



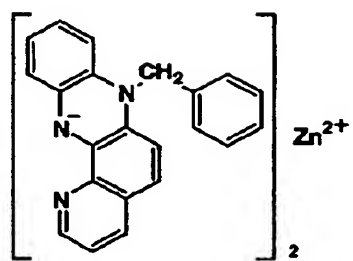
I-44



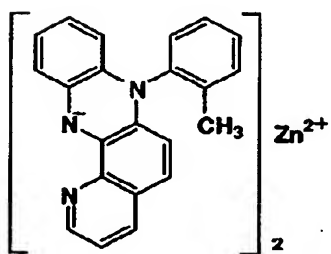
I-45



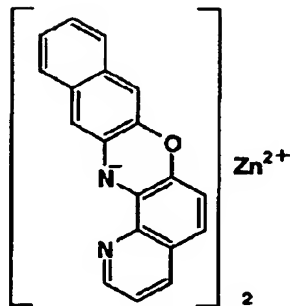
I-46



I-47



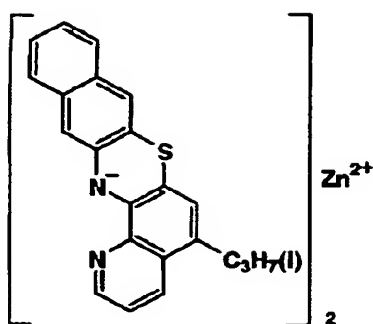
I-48



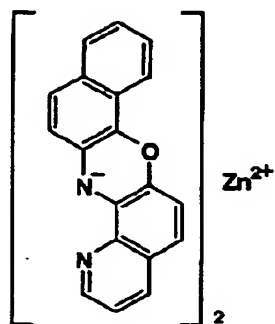
I-49

【0021】

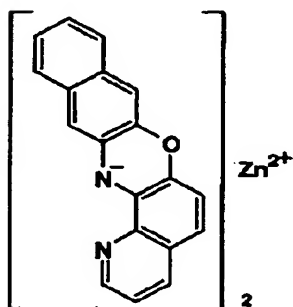
【化11】



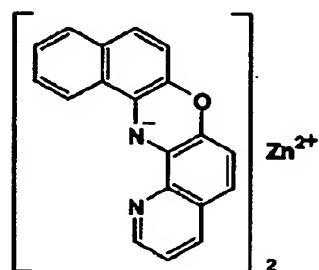
I-50



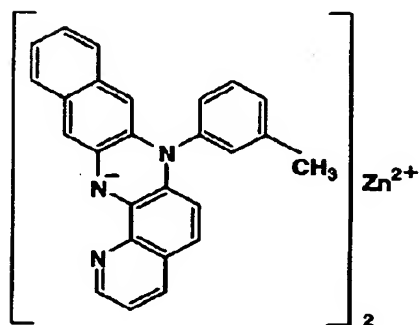
I-51



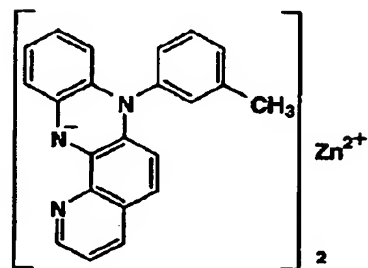
I-52



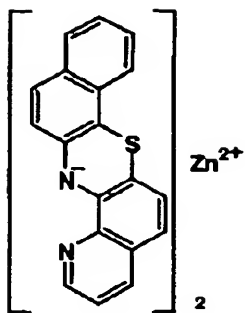
I-53



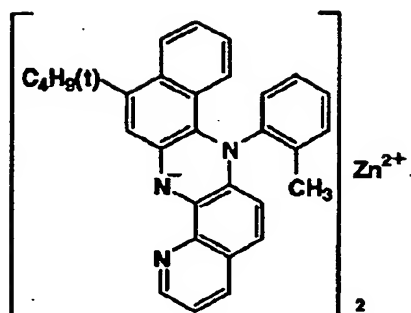
I-54



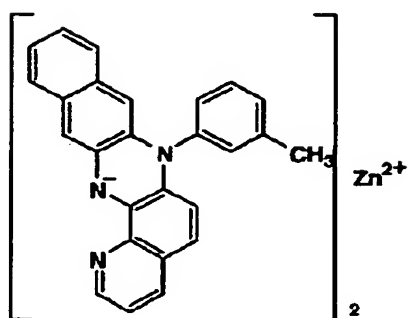
I-55



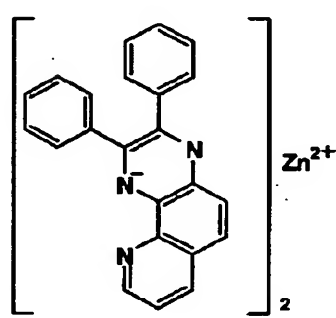
I-56



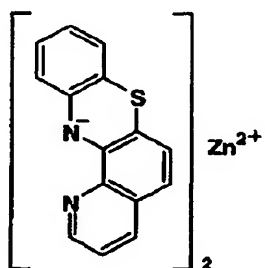
I-57



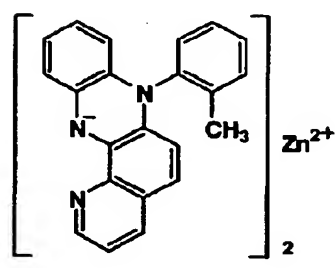
I-58



I-59



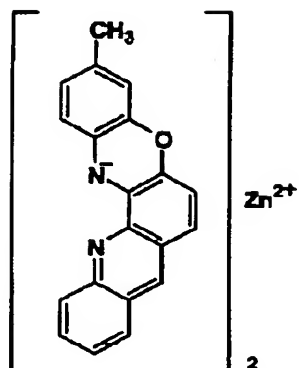
I-60



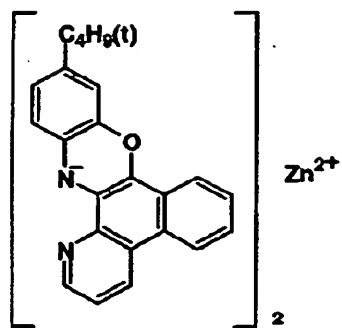
I-61

【0023】

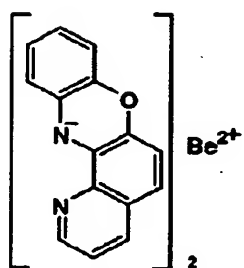
【化13】



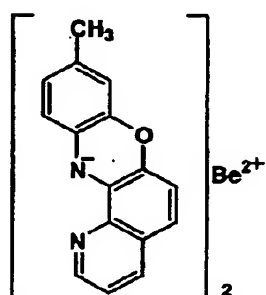
I-62



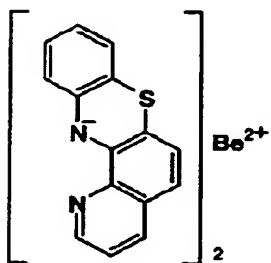
I-63



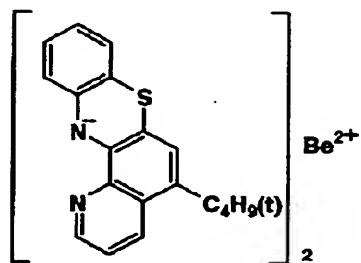
I-64



I-65



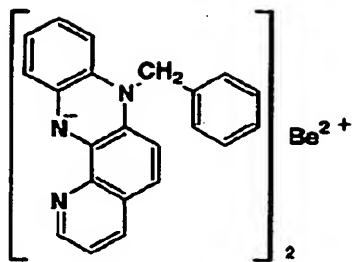
I-66



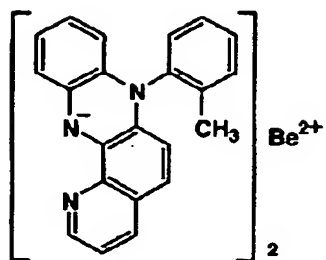
I-67

【0024】

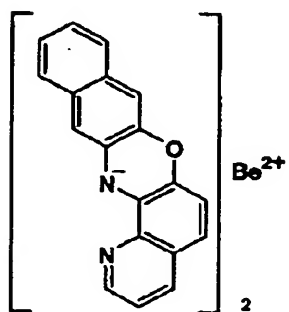
【化14】



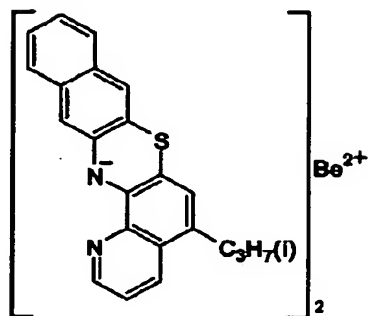
I-68



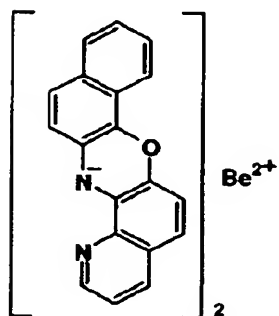
I-69



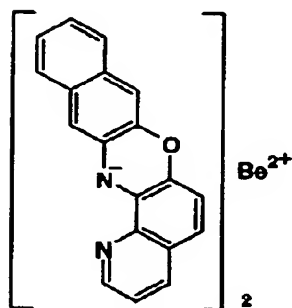
I-70



I-71



I-72

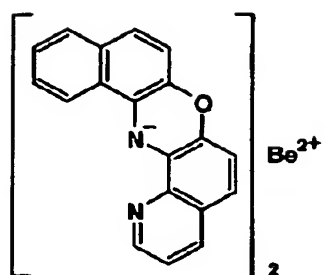


I-73

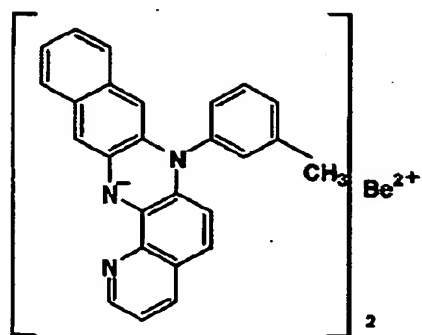
[0025]

[化15]

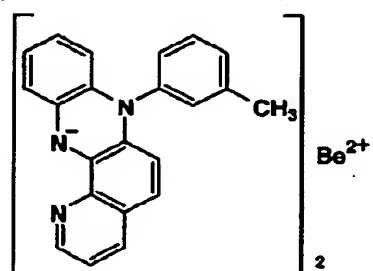




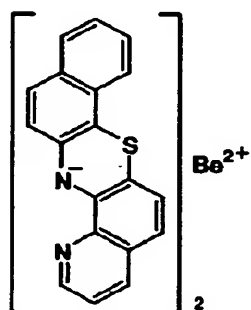
I-74



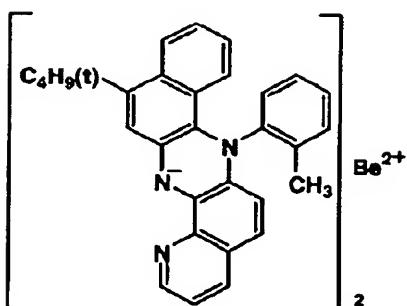
I-75



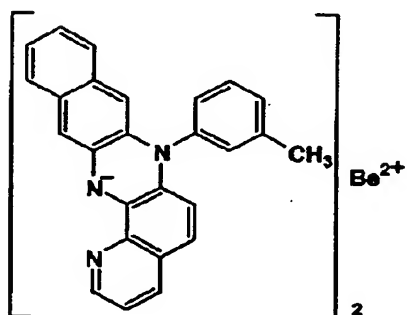
I-76



I-77



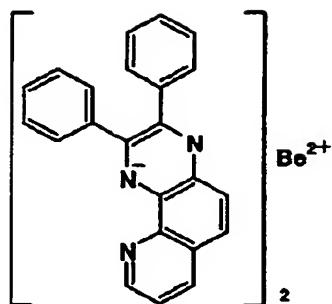
I-78



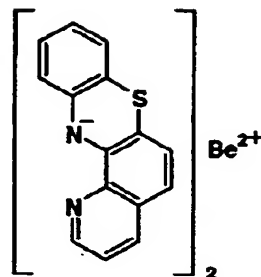
I-79

【0026】

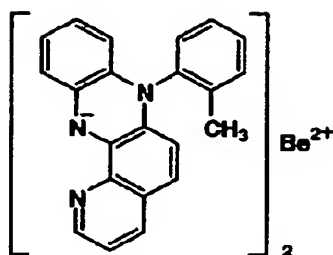
【化16】



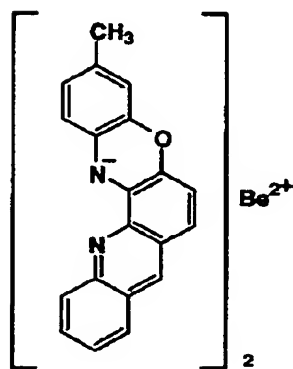
I-80



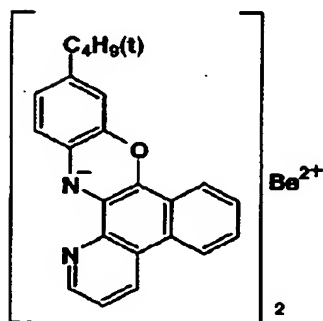
I-81



I-82



I-83



I-84

【0027】上記本発明の化合物の一般的合成法には下記1)～3)が挙げられる。

【0028】1) 金属アルコキシド (アルミニウムイソプロポキシド等) の溶液に、解離性のプロトンを含む一般式 (I) で表される化合物の溶液を加え、加熱撹拌後、生成物を再沈澱、再結晶などの方法で精製後、目的物を得る。

【0029】2) 金属ハロゲン化物等の金属塩 (塩化亜鉛等) 懸濁液に、解離性のプロトンを含む一般式 (I) で表される化合物の溶液を加え、加熱撹拌後、生

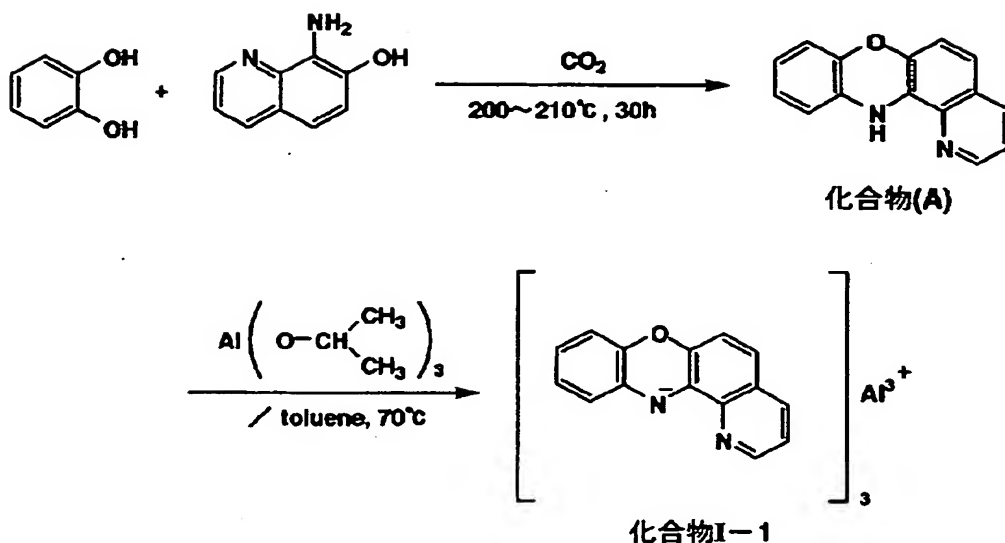
成物を再沈澱、再結晶などの方法で精製後、目的物を得る。

【0030】3) 有機金属化合物 (トリエチルアルミニウム等) の溶液に、解離性のプロトンを含む一般式 (I) で表される化合物の溶液を加え、加熱撹拌後、生成物を再沈澱、再結晶などの方法で精製後、目的物を得る。

【0031】以下に例示化合物 I-1 の合成法を示す。

【0032】

【化17】



#### 【0033】1. 化合物(A)の合成

カテコール5.0g、8-アミノ-7-ヒドロキシキノリン6.7gと8-アミノ-7-ヒドロキシキノリンの塩酸塩0.67gの混合物を、二酸化炭素を吹き込みながら200℃から210℃に30時間加熱した後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、エタノールで再結晶することで、化合物(A)8.0gを得た。NMRおよびマススペクトルにより、目的物であることを確認した。

#### 【0034】2. 化合物I-1の合成

トルエン10mlにアルミニウムイソプロポキシド1.20gを加え、70℃に加熱し、溶解させた。ここにトルエン10mlに溶解させた4.13gの化合物(A)を加え、70℃に加熱下、4時間攪拌した。析出してくる白色固体を、冷却後ろ別し、トルエンで再結晶することで、化合物I-1を3.20g得た。NMRおよびマススペクトルにより、目的物であることを確認した。

【0035】本発明において有機EL素子は、基本的には一対の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有する。

【0036】具体的には、

- (i) 陽極／発光層／陰極
  - (ii) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
  - (iii) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
  - (iv) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造がある。

【0037】上記発光層は(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰

極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125巻17頁から26頁に記載の化合物が挙げられる。

【0038】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0039】また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成するこ

とができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい( $4\text{ eV}$ 以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ などの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は( $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を $10\%$ より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。

【0040】一方、陰極としては、仕事関数の小さい( $4\text{ eV}$ 以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0041】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入

された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料(以下、正孔注入材料という)については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0042】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ホリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ボルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0043】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する

もの、例えば4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン(MTDAT A)などが挙げられる。

【0044】また、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。さらに、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0045】この電子注入層に用いられる材料(以下、電子注入材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレン、ペリレンなどのテトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

【0046】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子注入材料とし

て好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0047】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板の上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0048】本発明の一般式(I)で表される化合物のアニオンと金属カチオンの塩は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層のいずれの層に含まれてもよく、単独あるいは他の化合物と層を形成することが出来る。

【0049】この薄膜化の方法としては、前記の如くスパインコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0050】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印

加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0051】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0052】実施例1

(1-1) 比較用有機EL素子の作製

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに化合物Q-1を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、TPDの入った前記加熱ボートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚60nmの正孔注入層を設けた。さらに、化合物Q-1の入った前記加熱ボートを

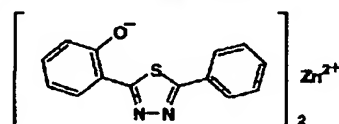
通電して220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/secで前記正孔注入層上に蒸着して膜厚40nmの電子注入性をもつ発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。次に、真空槽をあげ、電子注入性をもつ発光層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度1.5~2.0nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、表1に示す比較用の有機EL素子OLED-1を作製した。

【0053】さらに上記において、化合物Q-1を化合物Q-2~Q-5に置き換えた以外は全く同じ方法で比較用有機EL素子OLED-2~OLED-5を作製した。

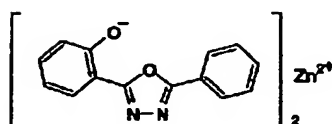
【0054】化合物Q-1、Q-2~Q-5の構造を以下に示す。

【0055】

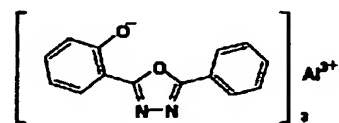
【化18】



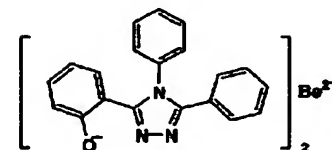
化合物Q-1



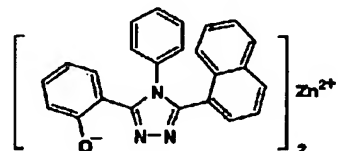
化合物Q-2



化合物Q-3



化合物Q-4



化合物Q-5

【0056】(1-2) 本発明の有機EL素子の作製  
(1-1)において化合物Q-1を表1及び表2に示した本発明の化合物に置き換えた以外は(1-1)と全く同じ方法で有機EL素子(OLED-6~OLED-50)を作製した。

【0057】本発明の有機EL素子OLED-6~OLED-50および比較の有機EL素子OLED-1~OLED-5に素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流10ボルトを印加し発光輝度を評価した。結果を比較の有機EL素子OL

ED-1の最高発光輝度を1.0としたときのそれぞれの最高発光輝度の比の値を表1及び表2に示す。

【0059】

【表2】

【0058】

【表1】

	発光層の化合物	最高到達輝度／比	備考
OLED-1	Q-1	1.0	比較
OLED-2	Q-2	1.2	比較
OLED-3	Q-3	0.4	比較
OLED-4	Q-4	1.5	比較
OLED-5	Q-5	1.9	比較
OLED-6	I-1	19	本発明
OLED-7	I-2	18	本発明
OLED-8	I-4	16	本発明
OLED-9	I-6	19	本発明
OLED-10	I-7	18	本発明
OLED-11	I-8	15	本発明
OLED-12	I-9	16	本発明
OLED-13	I-11	18	本発明
OLED-14	I-12	18	本発明
OLED-15	I-13	19	本発明
OLED-16	I-14	19	本発明
OLED-17	I-17	17	本発明
OLED-18	I-18	17	本発明
OLED-19	I-19	18	本発明
OLED-20	I-20	19	本発明
OLED-21	I-21	17	本発明
OLED-22	I-22	17	本発明
OLED-23	I-23	19	本発明
OLED-24	I-25	15	本発明
OLED-25	I-26	18	本発明

	発光層の化合物	最高到達輝度/比	備考
OLED-26	I-27	19	本発明
OLED-27	I-30	15	本発明
OLED-28	I-31	16	本発明
OLED-29	I-32	16	本発明
OLED-30	I-35	15	本発明
OLED-31	I-36	18	本発明
OLED-32	I-37	17	本発明
OLED-33	I-38	15	本発明
OLED-34	I-40	13	本発明
OLED-35	I-41	17	本発明
OLED-36	I-42	16	本発明
OLED-37	I-43	15	本発明
OLED-38	I-45	18	本発明
OLED-39	I-47	18	本発明
OLED-40	I-49	15	本発明
OLED-41	I-52	16	本発明
OLED-42	I-54	16	本発明
OLED-43	I-55	18	本発明
OLED-44	I-63	18	本発明
OLED-45	I-64	16	本発明
OLED-46	I-68	16	本発明
OLED-47	I-70	18	本発明
OLED-48	I-73	17	本発明
OLED-49	I-76	17	本発明
OLED-50	I-82	16	本発明

【0060】表1及び表2より、本発明の化合物により高輝度の発光を示すことが明らかである。

#### 【0061】実施例2

##### (2-1) 本発明の有機EL素子の作製

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)

[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD)200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに本発明の化合物(I-1)200mgを入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(Alq3)を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、TPDの入った前記加熱ボートに通電して、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚60nmの正孔注入層を設けた。さらに、本発明の化合物I-1の入った前記加熱ボートに通電して220

℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/secで前記正孔注入層上に蒸着して膜厚40nmの発光層を設けた。さらに、Alq3の入った前記加熱ボートに通電して250℃まで加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚20nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。次に、真空槽を明け、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度1.5~2.0nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、有機EL素子(OLED-51)を作製した。この素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流12ボルトを印加したところ、高輝度の発光を得た。

#### 【0062】

【発明の効果】本発明により、高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 CA01 CB01 DA00  
DB03 EB00 FA01  
4C065 AA04 AA19 BB12 CC09 DD03  
EE02 HH01 JJ01 KK09 PP03  
4C072 AA01 AA07 CC02 CC11 CC16  
EE07 EE17 FF07 GG01 UU05